


 12


EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **88810642.4**

 Int. Cl.⁴: **C 07 D 335/02**


 Anmeldetag: **21.09.88**


C 07 D 495/10, G 03 C 7/00

 Priorität: **30.09.87 CH 3800/87**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.04.89 Patentblatt 89/14

 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

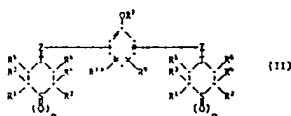
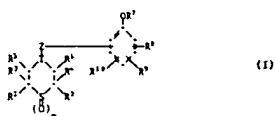
 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

 Erfinder: **Rody, Jean, Dr.**
Rütiring 82
CH-4125 Riehen (CH)

Leppard, David G., Dr.
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)

 Phenolische Thianderivate.

 Phenolische Thianderivate der Formel I oder II



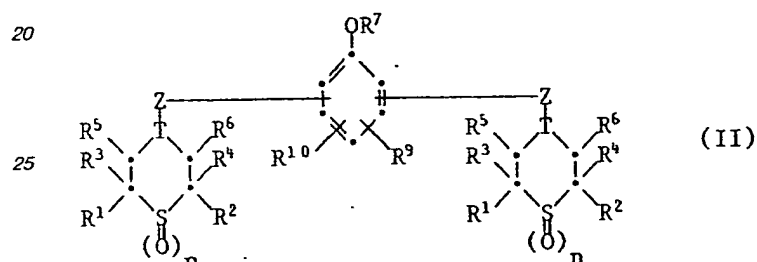
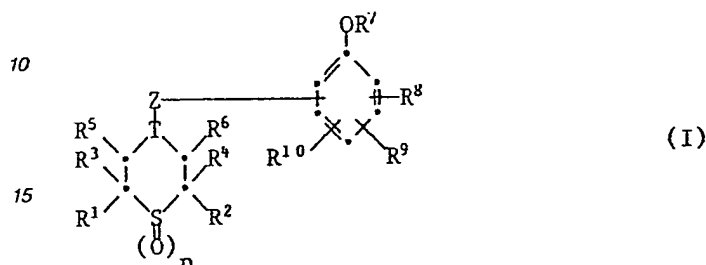
worin n 0, 1 oder 2 ist und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, T und Z die im Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, sind wirkungsvolle Stabilisatoren für farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere für die Gelbschicht. Sie wirken nicht nur als Lichtschutzmittel sondern auch als thermisch-oxydative Stabilisatoren.

Beschreibung

Phenolische Thianderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue phenolische Derivate des Tetrahydrothiopyrans (Thian) und ihre Verwendung als Stabilisatoren für farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien.

Es handelt sich hierbei um Verbindungen der Formel I oder II,



30

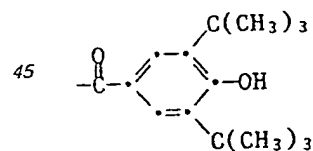
worin n 0, 1 oder 2 ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

35 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2 C₁-C₈-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Hydroxyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO-CH₃ oder -CO-Phenyl bedeuten,

40 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine der Gruppen -CO-R¹¹, -CO-COO(C₁-C₄-Alkyl), -SO₂-R¹², -CON(R¹³)(R¹⁴), -Si(R¹⁵)(R¹⁶)(R¹⁷) oder



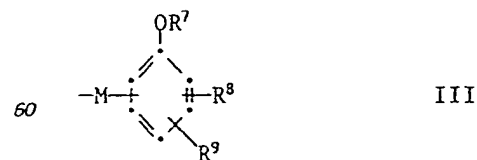
50

bedeutet,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten,

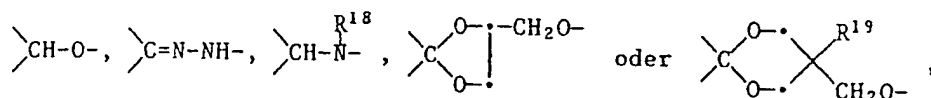
R¹⁰ Wasserstoff, -OR⁷ oder eine Gruppe der Formel III bedeutet,

55



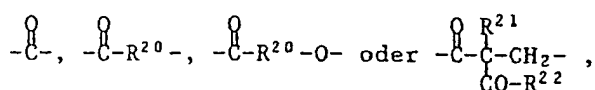
worin M eine direkte Bindung, -O-, -S-, -S-S-, -CH₂-, -CH(C₁-C₈-Alkyl)- oder -C(CH₃)₂- bedeutet,
 R¹¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₃-Phenylalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeutet,
 R¹² C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₂₄-Alkylaryl bedeutet,
 R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,
 R¹⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder Cyclohexyl bedeutet, oder
 R¹³ und R¹⁴ zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring bilden,
 R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Phenyl, Cyclohexyl oder Benzyl
 bedeuten.

T eine dreiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem Thianring ergänzt und eine der folgenden Gruppen ist:



worin R¹⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist und R¹⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

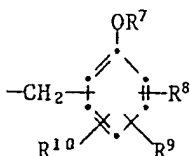
Z ein zweiwertiges Bindeglied zwischen T und dem Phenolrest ist und eine der folgenden Gruppen ist:



deren Carbonylgruppe an T gebunden ist und worin

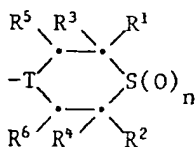
R²⁰ C₁-C₁₄-Alkylen bedeutet,

R²¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel IV bedeutet,



IV

und R²² eine Gruppe -O(C₁-C₄-Alkyl) oder eine Gruppe der Formel V



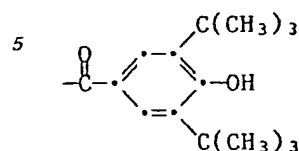
V

bedeutet.

Soweit es sich bei diesen Substituenten um Alkyl oder Alkylen handelt, können diese Gruppen unverzweigt oder verzweigt sein. Wenn R¹³ und R¹⁴ zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten heterocyclischen Ring bilden, können sie zusätzlich noch ein O-, N- oder S-Atom enthalten. Beispiele sind ein Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring, der gegebenenfalls durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder II, worin n 0 oder 2 ist, R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, -COO(C₁-C₄-Alkyl) oder -COCH₃ bedeuten,

R⁷ Wasserstoff, eine Gruppe -CO-R¹¹, -CO-COO(C₁-C₄-Alkyl), -Si(CH₃)₃ oder



bedeutet,

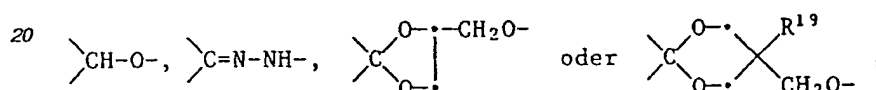
R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten,

R¹⁰ Wasserstoff, -OR⁷ oder eine Gruppe der Formel III bedeutet,

15 worin M -S-, -CH₂-, -CH(C₁-C₄-Alkyl) oder -C(CH₃)₂- ist,

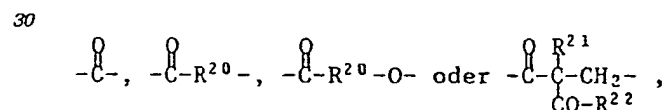
R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

T eine der folgenden dreiwertigen Gruppen ist:



worin R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

und Z eine der folgenden zweiwertigen Gruppen ist:



deren Carbonylgruppe an T gebunden ist und worin

R²⁰ C₁-C₁₄-Alkylen ist,

R²¹ C₁-C₈-Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel IV ist und

40 R²² eine Gruppe -O(C₁-C₄-Alkyl) oder eine Gruppe der Formel V ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und II, worin

n 0 oder 2 ist,

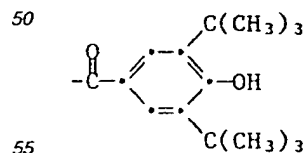
R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxyl oder Chlor substituiertes

45 Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ Wasserstoff sind,

R⁷ Wasserstoff oder eine Gruppe



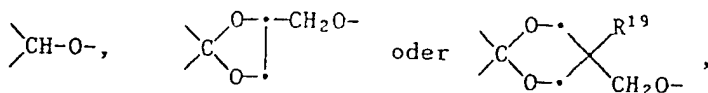
bedeutet,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten,

60 R¹⁰ Wasserstoff ist,

T eine der folgenden dreiwertigen Gruppen ist:

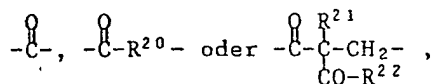
65



5

worin R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl ist,
und Z eine der folgenden zweiwertigen Gruppen ist:

10



15

deren Carbonylgruppe an T gebunden ist und worin R²⁰ C₁-C₈-Alkylen bedeutet,
R²¹ C₁-C₈-Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel IV ist und R²² -O(C₁-C₄-Alkyl) oder eine Gruppe der Formel V ist.

20

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und II, worin R¹, R², R⁵ und R⁶ Wasserstoff sind.
Der Schwefel im Thianring kann als Sulfid-, Sulfoxid- oder Sulfon-Schwefel vorliegen, je nachdem, ob n null, 1 oder 2 ist. Bevorzugt ist n null oder 2, insbesondere null.

Gegenüber den Verbindungen der Formel II sind die Verbindungen der Formel I bevorzugt.

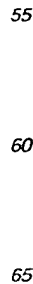
25

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

- 1) 4-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-thian
- 2) 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-thian
- 3) 4-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylthian
- 4) 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethylthian
- 5) 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-1-oxo-2,2,6,6-tetramethylthian
- 6) 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-1,1-dioxo-2,2,6,6-tetramethylthian
- 7) 4-[5,5-Dimethyl-5-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-valerianyloxy]-2,2,6,6-tetramethylthian
- 8) 4-[α,α-Bis(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-α-methoxycarbonylacetoxy]-2,2,6,6-tetramethylthian
- 9) 4-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-2,6-diphenylthian
- 10) 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-2,6-diphenylthian
- 11) N-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-2,6-diphenylthian-4-hydrazon
- 12) 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-1,1-dioxo-2,6-diphenylthian
- 13) 4-[3-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-propionyloxy]-1,1-dioxo-2,6-diphenylthian
- 14) N-[3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl-5-tert.butylphenyl)-propionyloxy]-2,6-diphenylthian-4-hydrazon
- 15) 1,4-Dioxa-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoyloxymethyl)-7,9-diphenyl-8-tetra[4.5]spirodecan
- 16) 1,4-Dioxa-3-[β-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-7,9-diphenyl-8-thia[4.5]spirodecan
- 17) 1,4-Dioxa-3-[β-(3-methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-propionyloxymethyl]-7,9-diphenyl-8-thia[4.5]spirodecan
- 18) 1,5-Dioxa-3-ethyl-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoyloxymethyl)-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]spiroundecan
- 19) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]spiroundecan
- 20) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3-methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]spiroundecan
- 21) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia-9,9-dioxo[5.5]spiroundecan
- 22) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3-methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia-9,9-dioxo[5.5]spiroundecan
- 23) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[α-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenoxy)-acetyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]undecan
- 24) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3-methyl-4-methyloxalyloxy-5-tert.butylphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]undecan
- 25) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3-methyl-4-trimethylsiloxy-5-tert.butyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]undecan
- 26) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[5,5-dimethyl-5-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-valerianyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]undecan
- 27) 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[2-(3-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-tetradecanoyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5.5]undecan

65

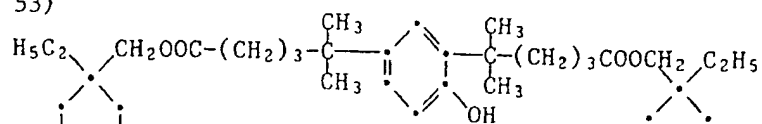
- 45
50
55
60
65



60

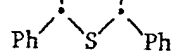
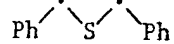
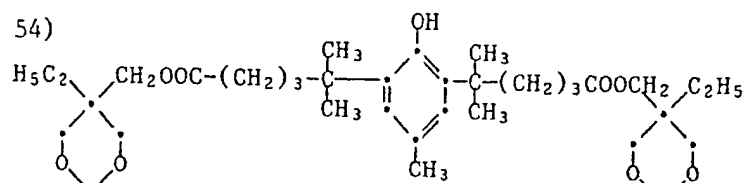
65

53)

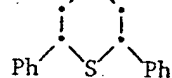
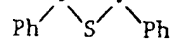
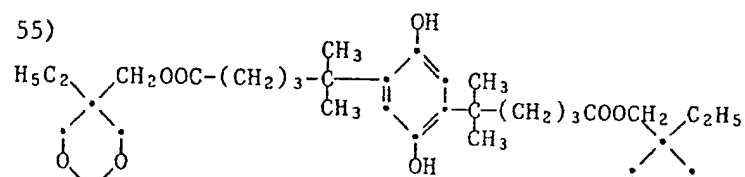


Ph = Phenyl

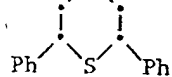
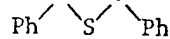
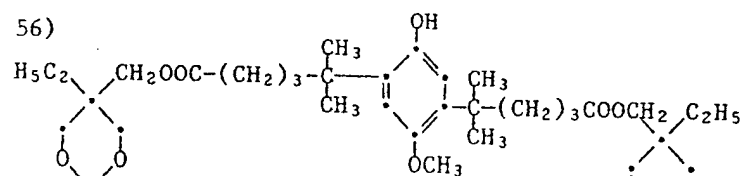
54)

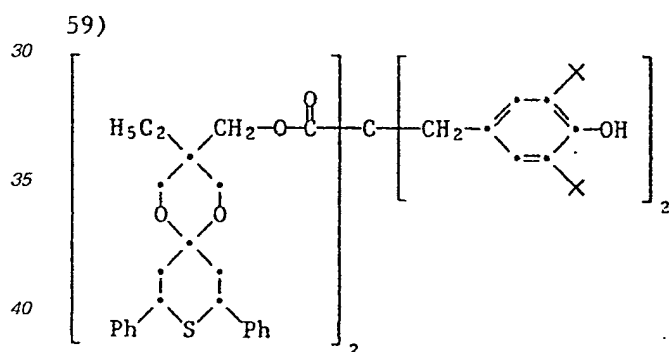
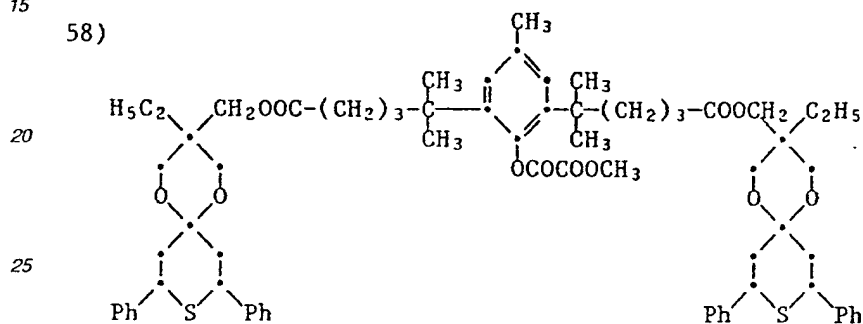
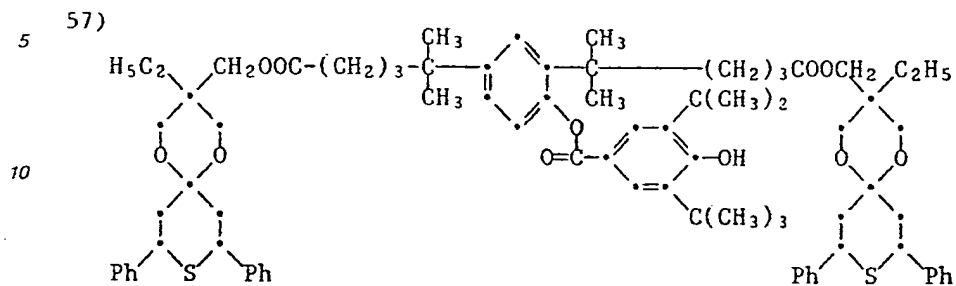


55)

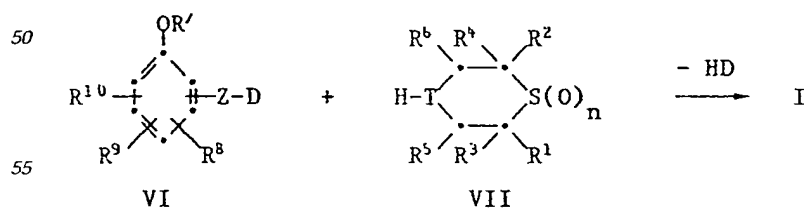


56)



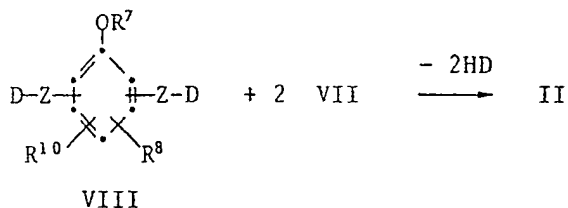


Die Verbindungen der Formel I oder II können durch Umsetzung einer phenolischen Carbonsäure oder deren Derivat VI mit einem OH- oder NH-funktionellen Thianderivat VII hergestellt werden:



D = OH, O(C₁-C₄-Alkyl) oder Cl

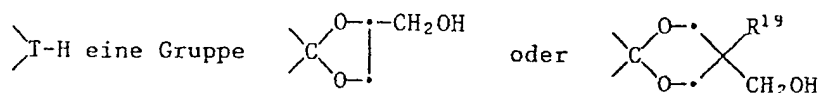
Analog erfolgt die Herstellung von Verbindungen der Formel II durch Reaktion einer phenolischen Dicarbonsäure oder deren Derivat VIII mit 2 Äquivalenten VII:



Ist VII ein OH-funktionelles Thianderivat, so erfolgt die Reaktion unter den üblichen Bedingungen einer Veresterung (D = OH), einer Umesterung (D = O-Alkyl) oder einer O-Acylierung (D = Cl). Die Veresterung erfolgt vorzugsweise unter saurer Katalyse, die Umesterung unter basischer Katalyse. Die O-Acylierung mittels des Carbonsäurechlorides erfolgt vorzugsweise in Gegenwart äquivalenter Mengen einer Base.

Die phenolischen Carbonsäuren und ihre Derivate der Formel VI und VIII sind bekannte Verbindungen oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

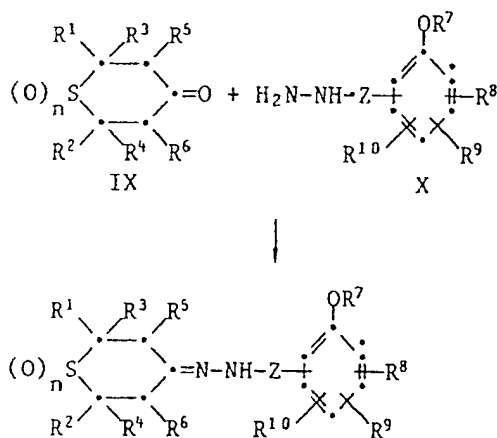
Die funktionellen Thiane der Formel VII sind z.T. bekannte Verbindungen oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden. So können Verbindungen der Formel VII, worin >T-H eine Gruppe >CH-OH ist, durch Reduktion der entsprechenden Ketone mit Boranaten gemäss J. Klein, H. Stollar/Tetrahedron 30, 2541 (1974) oder K. Ramalingam et al./J. Org. Chem. 44, 477 (1979) hergestellt werden. Verbindungen der Formel VII, worin >T-H eine Gruppe >CH-NH₂ ist, können durch Reduktion der Oxime >C=NOH mit LiAlH₄ gemäss P.K. Subramanian et al./J. Org. Chem. 46, 4376 (1981) hergestellt werden. Verbindungen der Formel VII, worin >T-H eine Gruppe >C=N-NH₂ ist, werden durch Umsetzung der entsprechenden Thianone mit Hydrazin erhalten. Verbindungen der Formel VII, worin



ist, können durch Ketalisierung der entsprechenden Thianone mit Glycerin oder mit einem Polyol der Formel R¹⁹-C(CH₂OH)₃ erhalten werden.

Die cyclischen Sulfoxide und Sulfone der Formel I oder II, worin n 1 oder 2 ist, können aus den Thianderivaten mit n = 0 durch Oxidation gewonnen werden, wie dies z.B. beschrieben ist von J. Klein, H. Stollar/Tetrahedron 30, 2541 (1974) und P.K. Subramanian et. al./J. Org. Chem. 46, 4376 (1981).

Verbindungen der Formel I, in denen T eine Gruppe >C=N-NH- ist, können auch durch Reaktion eines Thianons IX mit einem Hydrazid einer phenolischen Carbonsäure X hergestellt werden:



Die Verbindungen der Formel I oder II können als Stabilisatoren für farbphotographische Aufzeichnungsma-

terialien verwendet werden. Diese Materialien sind vorwiegend Papiere oder Filme, die drei lichtempfindliche Schichten enthalten, die Gelbschicht, die Magentaschicht und die Cyanschicht. Diese Schichten sind Gelatineschichten, die mindestens ein Silberhalogenid und einen Farbstoffkuppler enthalten und noch weitere Zusätze enthalten können. Die Verbindungen der Formel I oder II werden einer solchen Gelatineschicht zugesetzt. Hierzu löst man sie in einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und emulgiert die Lösung in einer Gelatinelösung, die dann der photographischen Gelatineschicht bei deren Bereitung zugesetzt wird. Als Lösungsmittel verwendet man bevorzugt ein Gemisch eines niedrig-siedenden und eines hochsiedenden Lösungsmittels und entfernt das niedrig-siedende Lösungsmittel während der Emulgierung.

Das Dispergieren der Stabilisatorlösung in der Gelatinelösung kann z.B. in einer Kolloidmühle oder in einem Homogenisator oder mit Hilfe von Ultraschall geschehen. Hierbei können auch oberflächenaktive Mittel (Emulgatoren) zugesetzt werden. Eine feine Dispergierung ist Voraussetzung für die homogene Verteilung der Stabilisatoren in der photographischen Schicht.

Die Verbindungen der Formel I oder II stabilisieren sowohl die Farbkuppler als auch die nach Belichtung und Entwicklung entstandenen Photofarbstoffe gegen Lichteinwirkung. Sie verhindern oder verzögern das Ausbleichen oder die Farbänderung der Photofarbstoffe durch Lichteinwirkung. Sie reagieren nicht mit den üblichen Farbstoffkupplern und beeinträchtigen den photographischen Prozess der Farbbildung nicht.

Es wurden bereits phenolische Verbindungen als Stabilisatoren für farbphotographische Materialien vorgeschlagen, so z.B. in der EP-A-82817, EP-A-103540, US-A-3 935 016 oder EP-A-113 124. Solche Stabilisatoren haben zu einer erheblichen Steigerung der Lichteichtheit von Farbphotographien geführt, aber man ist weiterhin an einer Verbesserung der Stabilisierung interessiert.

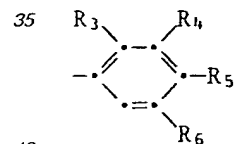
Man setzt die Stabilisatoren der Formel I oder II pro Farbschicht zweckmässig in einer Menge von bis zu 1 g/m², vorzugsweise 10 bis 300 mg/m², zu. Der Zusatz kann zu einer oder zwei oder allen drei Farbsilberschichten erfolgen. Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz zur Gelbschicht. In den Schichten befindet sich das sensi bilisierte Silberhalogenid und der jeweilige Farbkuppler. Ausserdem können die Schichten weitere Stabilisatoren und/oder sonstige Zusätze enthalten.

Die Geißkuppel sind vorzugsweise Verbindungen der Formel XI,

$$R_1-CO-\overset{?}{H}-CO-NHR_2 \quad XI$$

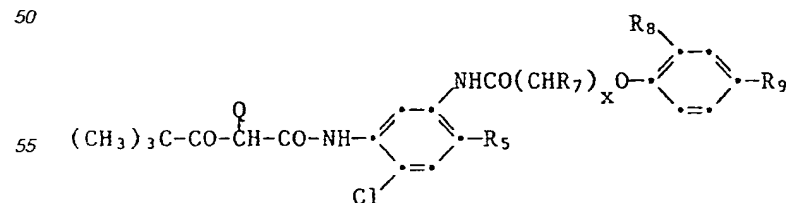
30 worin R₁ Alkyl oder Aryl ist, R₂ Aryl ist und Q Wasserstoff oder eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespalten werden kann.

Eine Gruppe von Gelbkupplern sind solche Verbindungen der Formel XI, in denen R₁ tert-Butyl ist und R₂ eine Gruppe der Formel



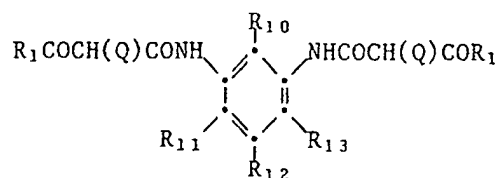
45 ist, worin R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet und R₄, R₅ und R₆ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfon- oder Sulfamoylgruppe, eine Alkylsulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten.

Vorzugsweise sind R₃ Chlor, R₄ und R₅ Wasserstoff und R₆ eine Acylaminogruppe. Hierzu gehören auch die Verbindungen der Formel



60 worin x 0-4 ist, R₇ Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, und R₈ und R₉ Alkyl sind.

Eine andere Gruppe von Gelbkupplern entspricht der Formel XIII



XII ,

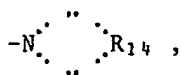
5

worin R₁₀ Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy ist,

R₁₁, R₁₂ und R₁₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfongruppe, Sulfamoylgruppe, Sulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten und R₁ und Q die oben angegebene Bedeutung haben.

Dazu gehören Verbindungen der Formel XII, in denen R_1 tert. Butyl ist, R_{10} Chlor ist, R_{11} und R_{13} Wasserstoff sind und R_{12} Alkoxy-carbonyl ist.

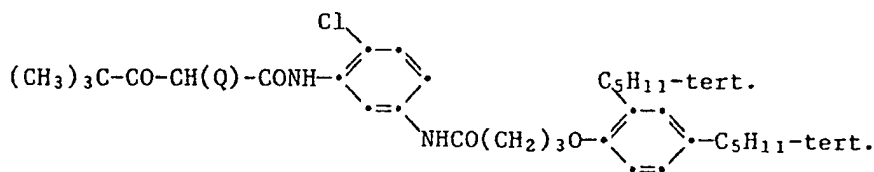
In den Verbindungen der Formel XI und XII kann die Abgangsgruppe Q Wasserstoff sein oder sie ist eine heterocyclische Gruppe



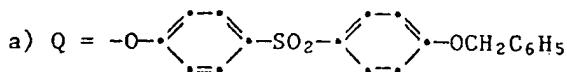
20

worin R₁₄ eine organische zweiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem 4-7-gliedrigen Ring ergänzt oder Q ist eine Gruppe -OR₁₅, worin R₁₅ Alkyl, Aryl, Acyl oder ein heterocyclischer Rest ist.

Typische Beispiele für gebräuchliche Gelbkuppler sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



30



35

$$\text{a) } Q = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$$

40

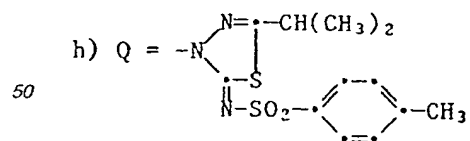
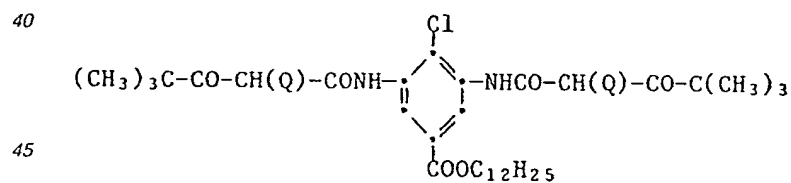
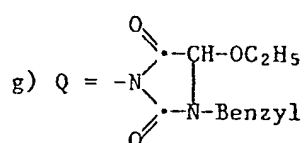
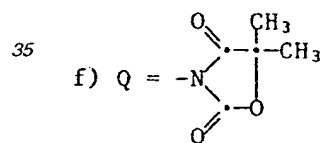
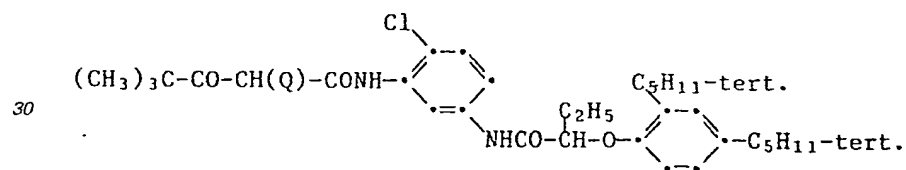
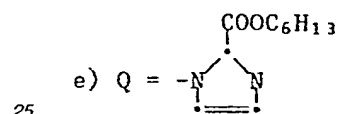
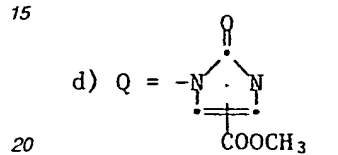
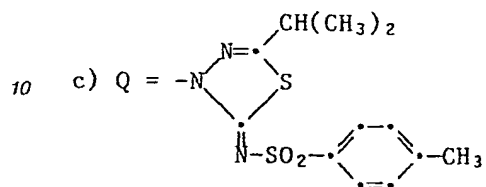
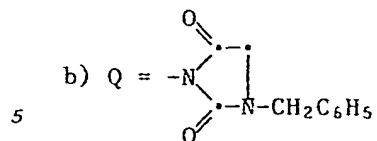
45

50

55

60

65



55

60

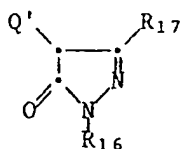
65

Weitere Beispiele für Gelbkuppler sind zu finden in den US-A 2,407,210, 2,778,658, 2,875,057, 2,908,513, 2,908,573, 3,227,155, 3,227,550, 2,253,924, 3,265,506, 3,227,155, 3,408,194, 3,341,331, 3,369,895, 3,384,657, 3,415,652, 3,447,928, 3,551,155, 3,582,322, 3,725,072, 3,891,445, 3,933,501, 4,115,121, 4,401,752, 4,022,620, in den DE-A 1,547,868, 2,057,941, 2,162,899, 2,163,813, 2,213,461, 2,219,917, 2,261,361, 2,261,362, 2,263,875, 2,329,587, 2,414,006, 2,422,812 und in den GB-A 1,425,020 und 1,077,874.

Die Gelbkuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,05-2 Mol und vorzugsweise 0,1-1 Mol pro Mol Silberhalogenid verwendet.

Magentakuppler können z.B. einfache 1-Aryl-5-pyrazolone sein oder mit 5-gliedrigen Heteroringen kondensierte Pyrazolderivate wie z.B. Imidazopyrazole, Pyrazolopyrazole, Pyrazolotriazole oder Pyrazolotetrazole.

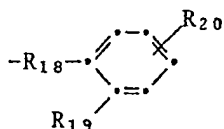
Eine Gruppe von Magentakupplern sind 5-Pyrazolone der Formel XIII,



XIII

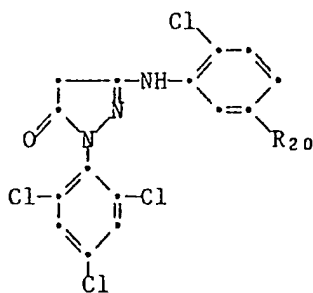
wie sie in der Britischen Patentschrift 2,003,473 beschrieben sind. Darin ist R₁₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkenyl oder eine heterocyclische Gruppe. R₁₇ ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, eine Estergruppe, Alkoxygruppe, Alkylthiogruppe, Carboxylgruppe, Arylaminogruppe, Acylaminogruppe, (Thio)-harnstoffgruppe, (Thio)-carbamoylgruppe, Guanidinogruppe oder Sulfonamidogruppe.

Bevorzugt ist R₁₇ eine Gruppe



worin R₁₈ Imino, Acylamino oder Ureido ist, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist, R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxy-carbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist. Wenn Q' Wasserstoff ist, so ist der Magentakuppler tetraäquivalent in bezug auf das Silberhalogenid.

Typische Beispiele für diesen Typ von Magentakupplern sind Verbindungen der Formel



worin R₂₀ die oben genannten Bedeutungen hat.

Weitere Beispiele solcher tetraäquivalenter Magentakuppler sind zu finden in den US-A 2,983,608, 3,061,432, 3,062,653, 3,127,269, 3,152,896, 3,311,476, 3,419,391, 3,519,429, 3,558,319, 3,582,322, 3,615,506, 3,684,514, 3,834,908, 3,888,680, 3,891,445, 3,907,571, 3,928,044, 3,930,861, 3,930,866, 3,933,500.

Wenn Q' in Formel XIII nicht Wasserstoff ist sondern eine Gruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler eliminiert wird, so handelt es sich um einen diäquivalenten Magentakuppler. Q' kann in diesem Fall z.B. Halogen oder eine über O, S oder N an den Pyrazolring gebundene Gruppe sein. Solche diäquivalente Kuppler ergeben eine höhere Farbdichte und sind reaktiver gegenüber dem oxidierten Entwickler als die entsprechenden tetraäquivalenten Magentakuppler.

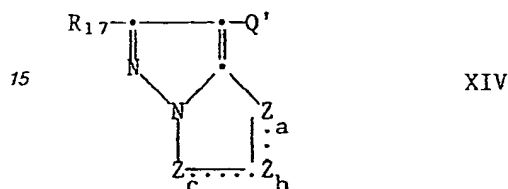
Beispiele für diäquivalente Magentakuppler sind beschrieben in den US-A 3,006,579, 3,419,391, 3,311,476,

3,432,521, 3,214,437, 4,032,346, 3,701,783, 4,351,897, 3,227,554, im EP-A-133,503, DE-A-2,944,601, JP-A-78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 und 75/122935.

Ueber ein zweiwertiges Q' können 2 Pyrazolonringe verknüpft werden und man erhält dann sogenannte Bis-Kuppler. Solche sind z.B. beschrieben im US-A-2,632,702, US-A-2,618,864, GB-A-968,461, GB-A-786,859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 und 74/29638. Bevorzugt ist Y eine O-Alkoxyarylthio-Gruppe.

Wie vorstehend erwähnt können als Magentakuppler auch mit 5-gliedrigen Heterocyclen kondensierte Pyrazole - sogenannte Pyrazoloazole - verwendet werden. Deren Vorteile gegenüber einfachen Pyrazolen ist, dass sie Farben von grösserer Formalin-Beständigkeit und reineren Absorptionsspektren aufweisen.

Man kann sie durch die allgemeine Formel XIV darstellen,

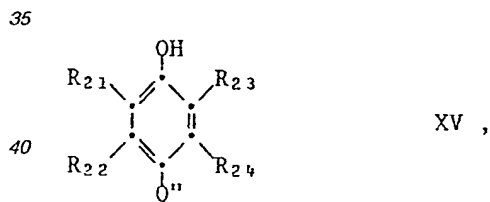


worin Z_a, Z_b und Z_c die Ergänzungen zu einem 5-gliedrigen Ring bedeuten, der bis zu 4 Stickstoffatome enthalten kann. Die Verbindungen können demgemäss Pyrazolo-imidazole, Pyrazolo-pyrazole, Pyrazolo-triazole oder Pyrazolo-tetrazole sein. R₁₇ und Q' haben dieselben Bedeutungen wie in Formel XIII.

Pyrazolo-tetrazole sind beschrieben in der JP-A-85/33552; Pyrazolo-pyrazole in der JP-A-85/43,695; Pyrazolo-imidazole in den JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 und US-A-4,500,630; Pyrazolo-triazole in den JP-A-85/186,567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215,687, JP-A-85/197,688, JP-A-85/172,982, EP-A-119,860, EP-A-173,256, EP-A-178,789, EP-A-178,788 und in Research Disclosure 84/24,624.

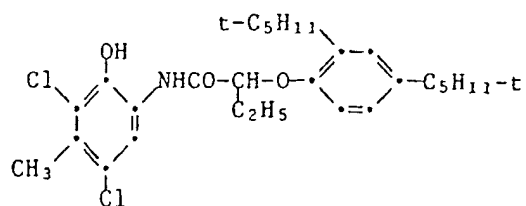
Weitere Pyrazoloazol-Magentakuppler sind beschrieben in: JP-A-86/28,947, JP-A-85/140,241, JP-A-85/262,160, JP-A-85/213,937, EP-A-177,765, EP-A-176,804, EP-A-170,164, EP-A-164,130, EP-A-178,794, DE-A-3,516,996, DE-A-3,508,766 und Research Disclosure 81/20919, 84/24531 und 85/25758.

Cyankuppler können z.B. Derivate von Phenol, von 1-Naphthol oder von Pyrazolochinazolon sein. Bevorzugt sind Strukturen der Formel XV,

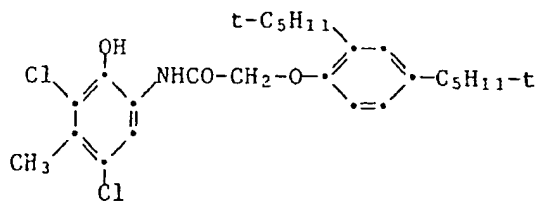


worin R₂₁, R₂₂, R₂₃ und R₂₄ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Carbamoyl, Amido, Suflonamido, Phosphoramido oder Ureido sind. R²¹ ist vorzugsweise H oder Cl, R₂₂ ist vorzugsweise eine Alkyl- oder Amidogruppe. R₂₃ ist vorzugsweise eine Amidogruppe und R₂₄ ist vorzugsweise Wasserstoff. Q'' ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespalten wird. Eine ausführliche Aufzählung von Cyankupplern ist in der US-A-4,456,681 zu finden.

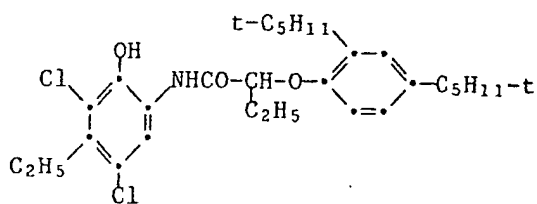
Beispiele von gebräuchlichen Cyankupplern sind die folgenden:



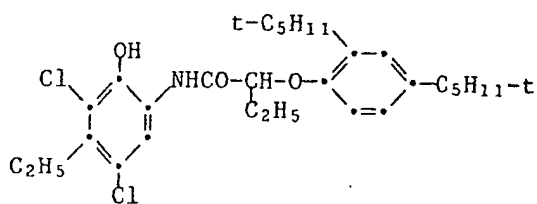
5



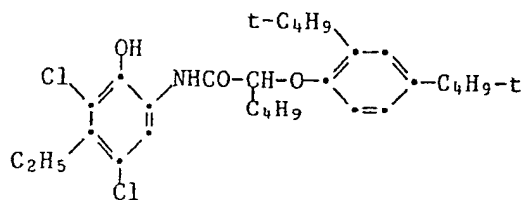
15



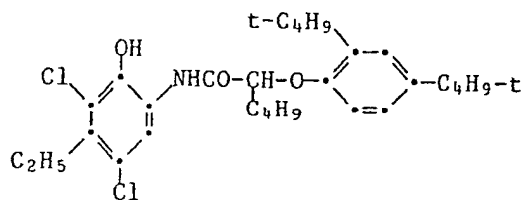
20



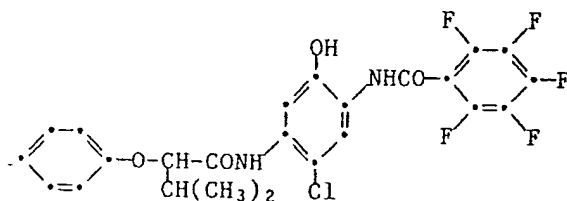
25



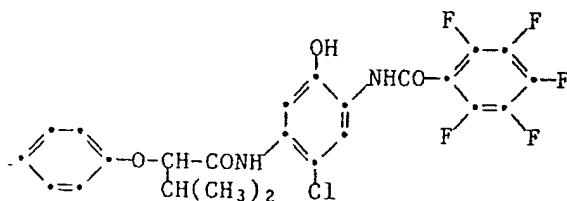
30



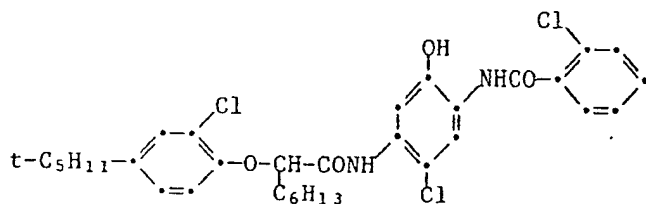
35



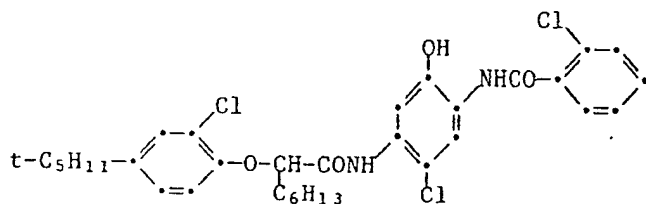
40



45



50



55

Weitere Beispiele von Cyankupplern sind in folgenden US-Patentschriften zu finden:

60

2,369,929, 2,423,730, 2,434,272, 2,474,293, 2,521,908, 2,698,794, 2,706,684, 2,772,162, 2,801,171, 2,895,826, 2,908,573, 3,034,892, 3,046,129, 3,227,550, 3,253,294, 3,311,476, 3,386,301, 3,419,390, 3,458,315, 3,476,560, 3,476,563, 3,516,831, 3,560,212, 3,582,322, 3,583,971, 3,591,383, 3,619,196, 3,632,347, 3,652,286, 3,737,326, 3,758,308, 3,839,044, 3,880,661, 4,004,929, 4,124,396, 4,333,999, 4,463,086, 4,456,681.

65

Die für farbfotographische Materialien üblicherweise verwendeten Farbentwickler sind p-Dialkylaminoaniline. Beispiele hierfür sind 4-Amino-N,N-diethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methanesulphon amidoethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethyl-anilin, 3- α -Methansulphonamidoethyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethylanilin, 3-Acetamido-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N,N-dimethylanilin, N-Ethyl-N- α -[α -(α -methoxyethoxy)ethoxy]ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, N-Ethyl-N- α -[α -methoxyethoxy]ethyl-3-methyl-4-aminoanilin sowie die Salze solcher Verbindungen, wie z.B. Sulfate, Hydrochloride oder Toluolsulfonate.

Die erfindungsgemässen Stabilisatoren können zusammen mit dem Farbkuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in das farbfotographische Material eingearbeitet werden, indem man sie in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln vorlöst. Vorzugsweise verwendet man Lösungsmittel, die höher als 160°C siedend. Typische Beispiele solcher Lösungsmittel sind die Ester von Phthalsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Benzoesäure oder von Fettsäuren, sowie Alkylamide und Phenole.

Meist verwendet man zusätzlich noch ein niedrig siedendes Lösungsmittel um das Einarbeiten der Zusätze in das farbfotographische Material zu erleichtern. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ester wie z.B. Ethylacetat, Alkohole wie z.B. Butanol, Ketone wie z.B. Methyl-isobutyl-keton, Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, oder Amide wie z.B. Dimethylformamid. Sind die Zusätze selbst flüssig, so kann man sie auch ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in das Photomaterial einarbeiten.

Weitere Details über verwendbare hochsiedende Lösungsmittel sind in den folgenden Patentschriften zu finden.

Phosphate: GB-A-791,219, BE-A-755,248, JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218,252, 78/97573, 79/148,113, 82/216,177, 82/93323 und 83/216,177.

Phthalate: GB-A-791,219, JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216,176, 82/218,251, 83/24321, 83/45699, 84/79888. Amide: GB-A-791,219, JP-A-76/105,043, 77/13600, 77/61089, 84/189,556, US-A-928,741.

Phenole: GB-A-820,329, FR-A-1,200,657, JP-A-69/69946, 70/3818, 75/123,026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212,114 und 83/45699.

Andere sauerstoffhaltige Verbindungen: US-A-3,748,141, 3,779,765, JP-A-73/75126, 74/101,114, 74/10115, 75/101,625, 76/76740, 77/61089 und BE-A-826,039.

Sonstige Verbindungen: JP-A-72/115,369, 72/130,258, 73/127,521, 73/76592, 77/13193, 77/36294, 79/95233 und Research Disclosure 82/21918.

Die Menge von hochsiedendem Lösungsmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 300 %, vorzugsweise 10 bis 100 %, bezogen auf den Farbkuppler.

Die photographischen Schichten können ferner Farbschleier-Inhibitoren enthalten. Diese verhindern das Entstehen von Farbschleiern, wie sie beispielsweise durch Reaktion des Kupplers mit unabsichtlich oxidiertem Entwickler oder mit Nebenprodukten des Farbbildungsprozesses entstehen. Solche Farbschleier-inhibitoren sind meist Hydrochinonderivate, können aber auch Derivate von Aminophenolen, von Gallussäure oder von Ascorbinsäure sein. Typische Beispiele hierfür sind in folgenden Patentschriften zu finden: US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,704,713, 2,728,659, 2,732,300, 2,735,365; EP-A-124,877; JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110,337, und 77/146,235.

Die photographischen Schichten können auch sogenannte DIR-Kuppler enthalten, die mit dem oxidierten Entwickler farblose Verbindungen ergeben. Sie werden zugesetzt zur Verbesserung der Schärfe und Körnigkeit der Farbbilder.

Die photographischen Schichten können auch UV-Absorber enthalten. Diese filtern das UV-Licht aus und schützen damit die Farbstoffe, die Kuppler oder sonstige Komponenten gegen Lichtabbau. Beispiele für solche UV-Absorber sind 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Salicylsäureester, Acrylnitrilderivate oder Thiazoline. Solche UV-Absorber sind z.B. in folgenden Patentschriften näher aufgeführt: US-A-3,314,794, 3,352,681, 3,705,805, 3,707,375, 4,045,229, 3,700,455, 3,533,794, 3,698,907, 3,705,805, 3,738,837 und JP-A-71/2784. Bevorzugte UV-Absorber sind die 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazole.

Die photographischen Schichten können auch phenolische Verbindungen enthalten, die als Lichtschutzmittel für das Farbbild sowie als Mittel gegen Farbschleier wirken. Sie können in einer lichtempfindlichen Schicht (Farbschicht) oder in einer Zwischenschicht enthalten sein, allein oder zusammen mit anderen Additiven. Solche Verbindungen sind in den folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-3,700,455, 3,591,381, 3,573,052, 4,030,931, 4,174,220, 4,178,184, 4,228,235, 4,279,990, 4,346,165, 4,366,226, 4,447,523, 4,528,264, 4,581,326, 4,562,146, 4,559,297, GB-A-1,309,277, 1,547,302, 2,023,862, 2,135,788, 2,139,370, 2,156,091; DE-A-2,301,060, 2,347,708, 2,526,468, 2,621,203, 3,323,448; DD-A-200,691, 214,468; EP-A-106,799, 113,124, 125,522, 159,912, 161,577, 164,030, 167,762, 176,845; JP-A-74/134,326, 76/127,730, 76/30462, 77/3822, 77/154,632, 78/10842, 79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147,038, 79/154,325, 79/155,836, 82/142,638, 83/224,353, 84/5246, 84/72443, 84/87456, 84/192,246, 84/192,247, 84/204,039, 84/204,040, 84/212,837, 84/220,733, 84/222,836, 84/228,249, 86/2540, 86,8843, 86/18835, 86/18836, 87/11456, 87/42245, 87/62157, 86/6652 sowie in Research Disclosure 79/17804.

Die photographischen Schichten können auch gewisse Phosphor-III-Verbindungen, insbesondere Phosphite und Phosphonite, enthalten. Diese fungieren als Lichtschutzmittel für die Farbbilder sowie als Dunkellager-Stabilisator für Magentakuppler. Man setzt sie vorzugsweise den hochsiedenden Lösungsmitteln zu, zusammen mit dem Kuppler. Solche Phosphor-III-Verbindungen sind in den folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-4,407,935, US-A-4,436,811, EP-A-181,289, JP-A-73/32728, JP-A-76/1420 und

JP-A-55/67741.

Die photographischen Schichten können auch metallorganische Komplexe enthalten, die Lichtschutzmittel für die Farbbilder sind, insbesondere für die Magenta-Farbstoffe. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind in folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-4,050,938, 4,239,843, 4,241,154, 4,242,429, 4,241,155, 4,242,430, 4,273,854, 4,246,329, 4,271,253, 4,242,431, 4,248,949, 4,245,195, 4,268,605, 4,246,330, 4,269,926, 4,245,018, 4,301,223, 4,343,886, 4,346,165, 4,590,153; JP-A-81/167,138, 81/168,652, 82/30834, 82/161,744; EP-A-137,271, 161,577, 185,506; DE-A-2,853,865.

Die photographischen Schichten können auch Hydrochinonverbindungen enthalten. Diese wirken als Lichtschutzmittel für die Farbkuppler und für die Farbbilder sowie als Abfänger von oxidiertem Entwickler in Zwischenschichten. Sie werden vor allem in der Magentaschicht verwendet. Solche Hydrochinon-Verbindungen und deren Kombinationen mit anderen Additiven sind in folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,710,801, 2,732,300, 2,728,659, 2,735,765, 2,704,713, 2,937,086, 2,816,028, 3,582,333, 3,637,393, 3,700,453, 3,960,570, 3,935,016, 3,930,866, 4,065,435, 3,982,944, 4,232,114, 4,121,939, 4,175,968, 4,179,293, 3,591,381, 3,573,052, 4,279,990, 4,429,031, 4,346,165, 4,360,589, 4,346,167, 4,385,111, 4,416,978, 4,430,425, 4,277,558, 4,489,155, 4,504,572, 4,559,297, FR-A-885,982; GB-A-891,158, 1,156,167, 1,363,921, 2,022,274, 2,066,975, 2,071,348, 2,081,463, 2,117,526, 2,156,091; DE-A-2,408,168, 2,726,283, 2,639,930, 2,901,520, 3,308,766, 3,320,483, 3,323,699; DD-A-216,476, 214,468, 214,469, EP-A-84290, 110,214, 115,305, 124,915, 124,877, 144,288, 147,747, 178,165, 161,577; JP-A-75/33733, 75/21249, 77/128,130, 77/146,234, 79/70036, 79/133,131, 81/83742, 81/87040, 81/109,345, 83/134,628, 82/22237, 82/112,749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149,348, 84/182,785, 84/180,557, 84/189,342, 84/228,249, 84/101,650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857, 86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, sowie in Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813, 83/22827 und 84/24014.

Die photographischen Schichten können auch Derivate von Hydrochinonethern enthalten. Diese Verbindungen wirken als Lichtschutzmittel und sind besonders geeignet zur Stabilisierung von Magenta-Farbstoffen. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind in folgenden Patentschriften näher beschrieben:

US-A 3,285,937, 3,432,300, 3,519,429, 3,476,772, 3,591,381, 3,573,052, 3,574,627, 3,573,050, 3,698,909, 3,764,337, 3,930,866, 4,113,488, 4,015,990, 4,113,495, 4,120,723, 4,155,765, 4,159,910, 4,178,184, 4,138,259, 4,174,220, 4,148,656, 4,207,111, 4,254,216, 4,314,011, 4,273,864, 4,264,720, 4,279,990, 4,332,886, 4,436,165, 4,360,589, 4,416,978, 4,385,111, 4,459,015, 4,559,297; GB-A 1,347,556, 1,366,441, 1,547,392, 1,557,237, 2,135,788; DE-A 3,214,567; DD-214,469, EP-A 161,577, 167,762, 164,130, 176,845; JP-A 76/123,642, 77/35633, 77/147,433, 78/126, 78/10430, 78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036, 79/70830, 79/73032, 79/95233, 79/145,530, 80/21004, 80/50244, 80/52057, 80/70840, 80/139,383, 81/30125, 81/151,936, 82/34552, 82/68833, 82/204,036, 82/204,037, 83/134,634, 83/207,039, 84/60434, 84/101,650, 84/87450, 84/149,348, 84/182,785, 86/72040, 87/11455, 87/62157, 87/63149, 86/2151, 86/6652, 86/48855 sowie in Research Disclosure 78/17051.

Das Bestreben farbphotographische Materialien in noch kürzerer Zeit zu entwickeln und dabei Chemikalien zu verwenden, die einfacher in der Handhabung und weniger umweltbelastend sind, hat zu erheblichen Beschränkungen in der Wahl der Komponenten des Systems geführt. So werden als Silberhalogenid-Emulsionen solche verwendet, die weitgehend oder ganz auf Silberchlorid basieren, wodurch die Entwicklungszeit verkürzt wird. Weiterhin wurde gefunden, dass Entwicklersysteme weitgehend oder ganz ohne Benzylalkohol verwendet werden können, ohne dass die Farbdichte verringert wird. Dies ermöglicht Entwicklerkonzentrate aus weniger Bestandteilen, mit kürzeren Mischungszeiten und geringerer Toxizität des verbrauchten Entwicklers. Um dieses Ziel der Verkürzung der Entwicklungszeit und der Reduktion des Benzylalkohols zu erreichen, können folgende Zusätze verwendet werden:

- N-substituierte Hydroxylamine als Antioxidantien anstelle der üblichen Hydroxylamine,
- Entwicklungsbeschleuniger, wie z.B. 1-Aryl-3-pyrazolone, Hydrazinderivate, quartäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen oder Polyoxyalkylenverbindungen,
- Triethanolamin als Teerbekämpfer,
- Lithiumsalze, z.B. solche von Polystyrolsulfonaten,
- aromatische Polyhydroxylverbindungen, wie z.B. 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzotrisulfonsäure-Natrium-salz.

Die Verbindungen der Formel I und II sind auch in solchen schnellentwickelbaren Systemen brauchbar, wie in photographischen Schichten auf Basis von Silberchlorid-Emulsionen, und in Systemen, die ganz oder weitgehend ohne Benzylalkohol entwickelt werden.

Die folgenden Beispiele zeigen die Herstellung und Verwendung der neuen Verbindungen im Detail. Darin bedeuten Teile und Prozente Gewichtsteile und Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in °C angegeben.

Beispiel 1:

In 350 ml Toluol werden 27,0 g cis-2,6-Diphenylthian-4-ol (Smp. 155-156°, hergestellt nach C.A.R. Baxter, D.A. Whiting/J. Chem. Soc. 1968, 1176) und 27,8 g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure unter Rühren eingetragen. Nach Zugabe von 1,5 g p-Toluolsulfonsäure wird das Reaktionsgemisch 12 Stunden am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält das 4-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-cis-2,6-diphenylthian,

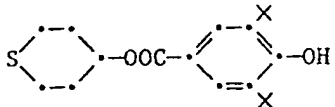
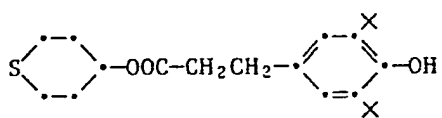
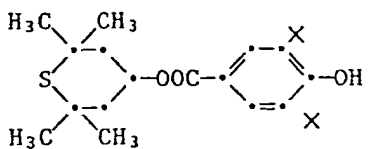
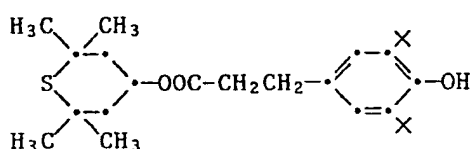
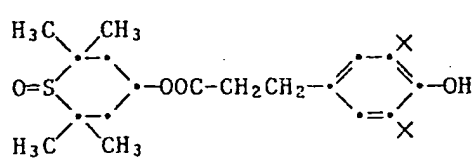
das bei 110° schmilzt (Verbindung Nr. 10).

In analoger Weise werden aus den jeweiligen Thian-alkoholen und phenolischen Carbonsäuren die in Tabelle 1 aufgeführten Ester hergestellt.

Hierin bedeutet: Ph = Phenyl

5 + = tert. Butyl

Tabelle 1

10	Strukturformel	Verbindung Nr.	Schmelz- punkt
15		1	114°
20		2	76°
25		3	149°
30		4	82°
35		5	114°

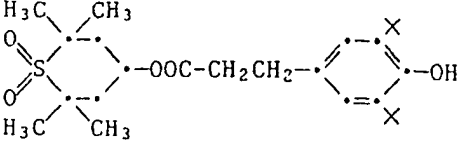
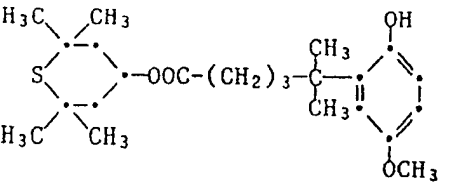
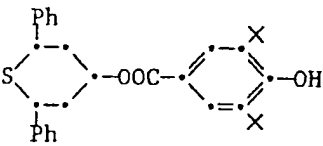
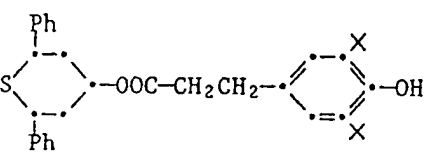
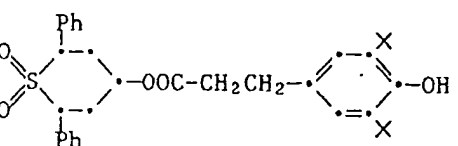
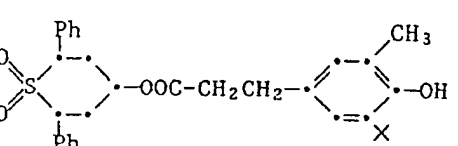
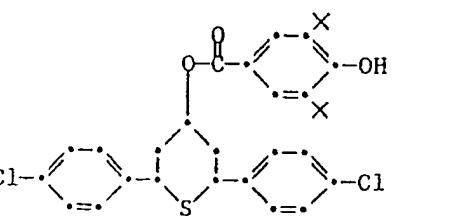
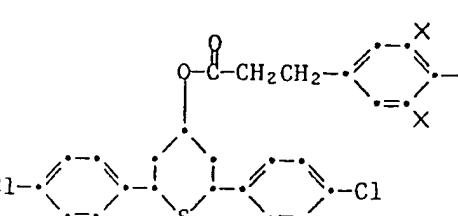
45

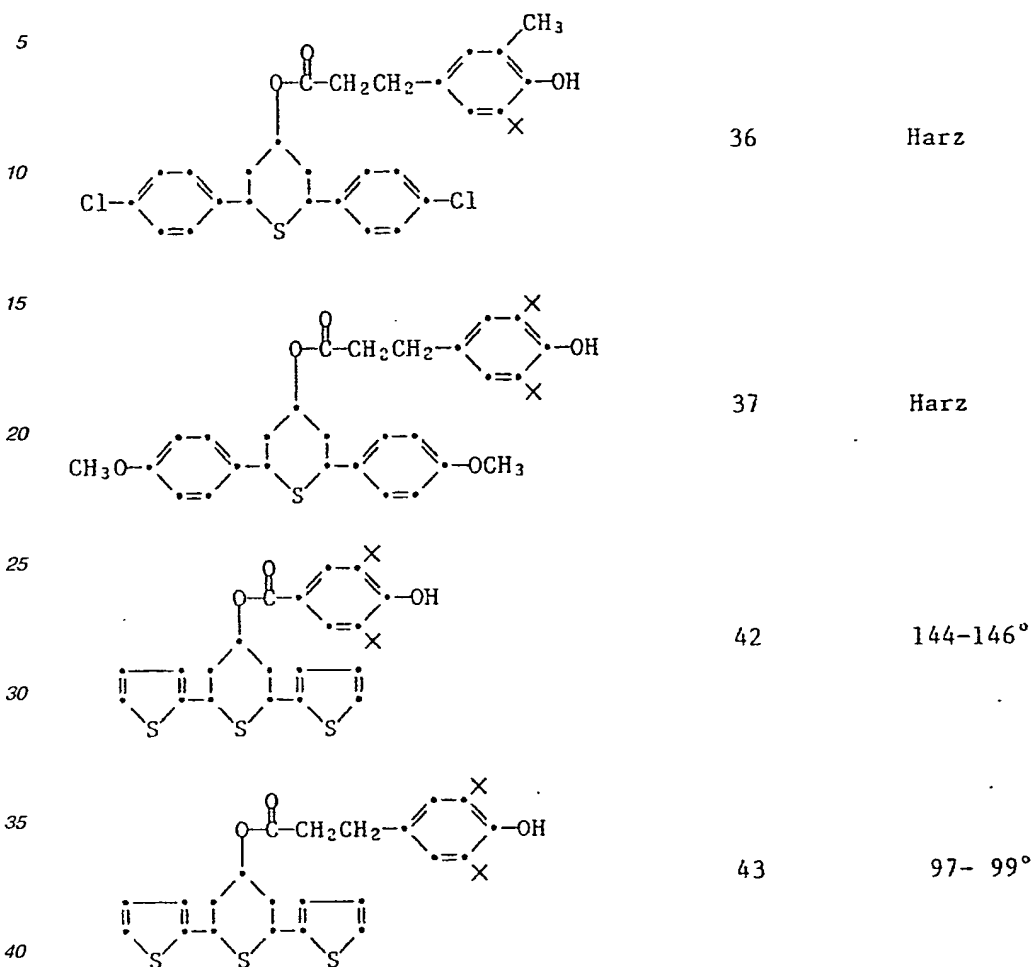
50

55

60

65

	6	158°	
	7	Oel	
	cis trans	9a 9b	102° 184°
	10	110°	
	12	188-190°	
	13	116-118°	
	34	Harz	
	35	157°	



45 Beispiel 2: Umesterung

115,4 g 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]undecan und 88,6 g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester werden in 800 ml Benzin (Siedebereich 110-140°) eingetragen. Man destilliert ca. 50 ml Benzin ab und lässt die Lösung auf ca. 80° abkühlen. Nach Zusatz von 0,3 g Lithiumamid wird das Reaktionsgemisch unter einem schwachen Stickstoffstrom erwärmt bis das gebildete Methanol - zusammen mit etwas Benzin - überdestilliert. Nach ca. 4 Stunden lässt man etwas abkühlen und gibt 0,8 g Eisessig zu. Nach 10 Minuten gibt man 10 g Tonsil zu, rührt weitere 5 Minuten und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Abkühlen das 3-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)- propionyloxymethyl]-3-ethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]undecan, welches nach dem Trocknen bei 122° schmilzt (Verbindung Nr. 19).

55 In analoger Weise werden aus den jeweiligen Thianalkoholen und Phenolcarbonsäuremethylestern die in Tabelle 2 aufgeführten Ester hergestellt.

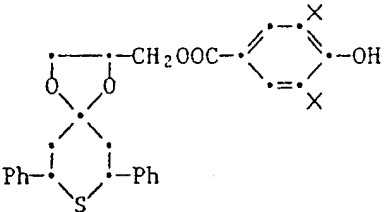
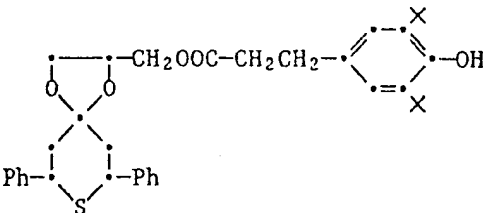
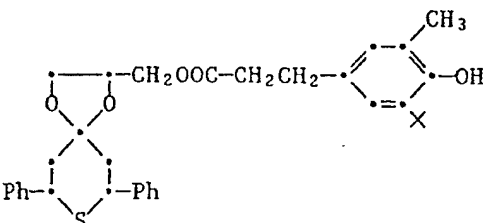
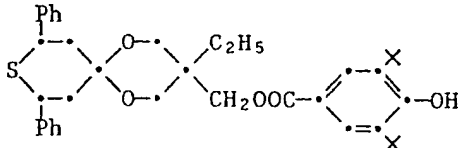
Hierin bedeutet: Ph = Phenyl

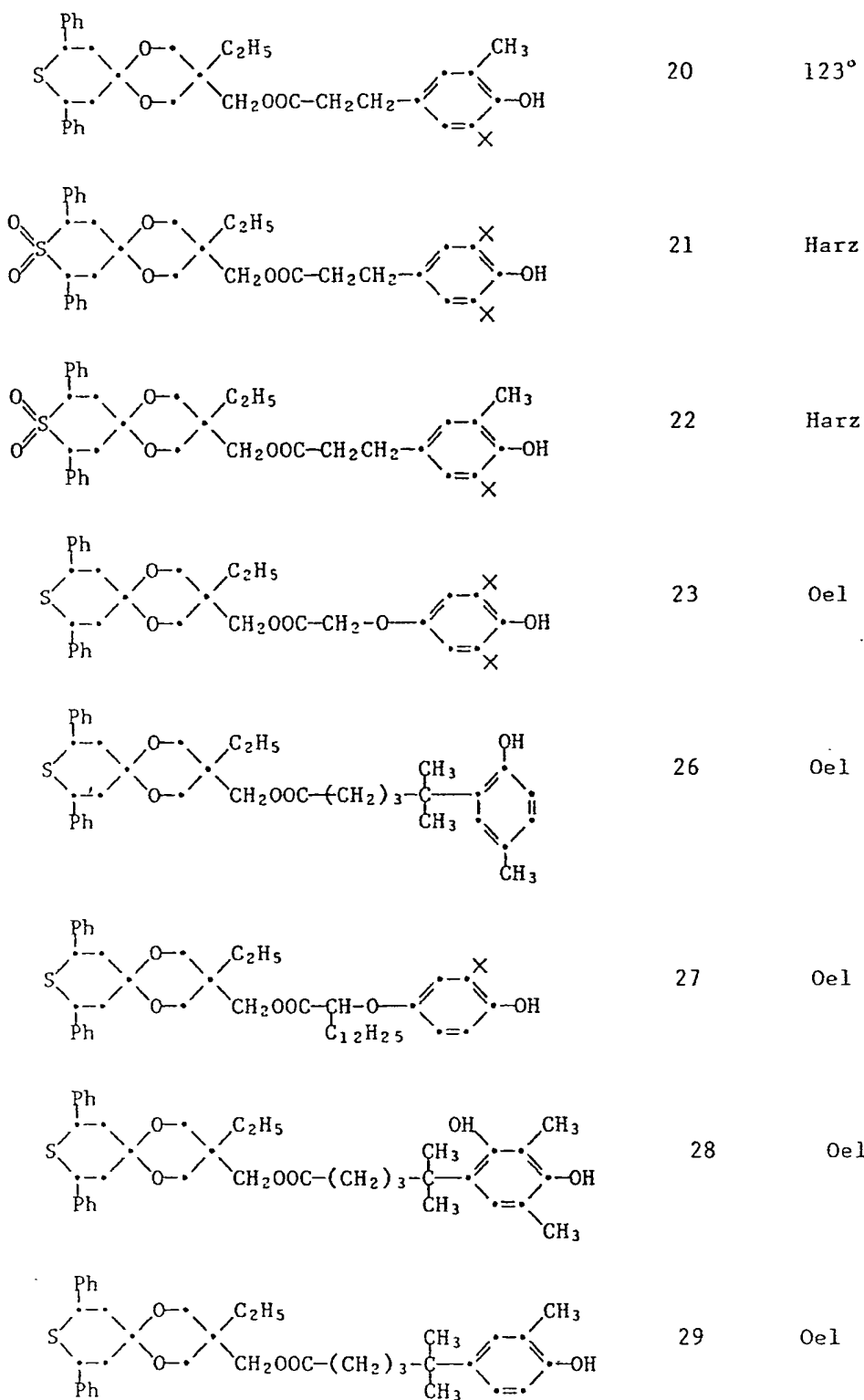
+ = tert. Butyl

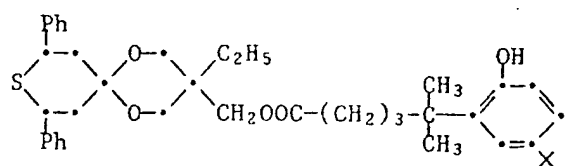
60

65

Tabelle 2

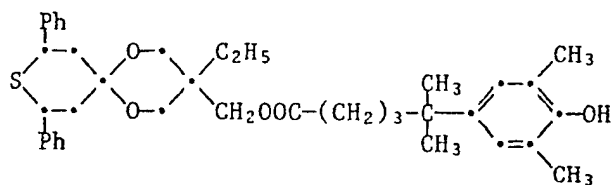
Strukturformel	Verbindung Nr.	Schmelz- punkt
	15	Harz
	16	Harz
	17	Harz
	18	142-144°





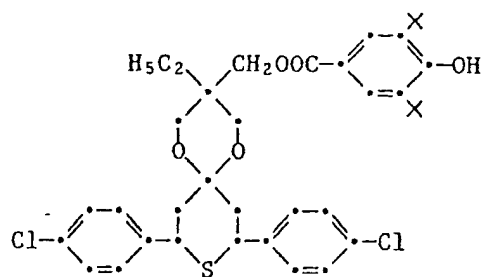
30

Oe1



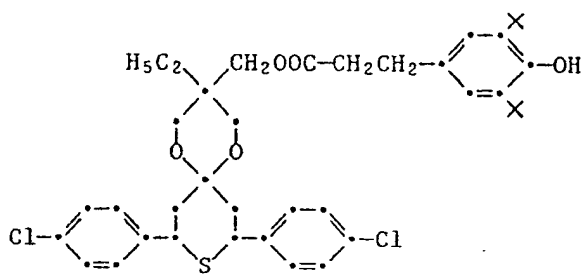
31

Oe1



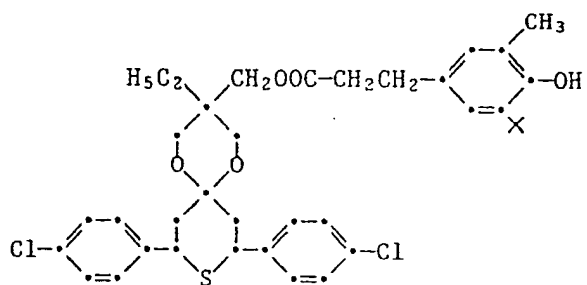
34

191-193°



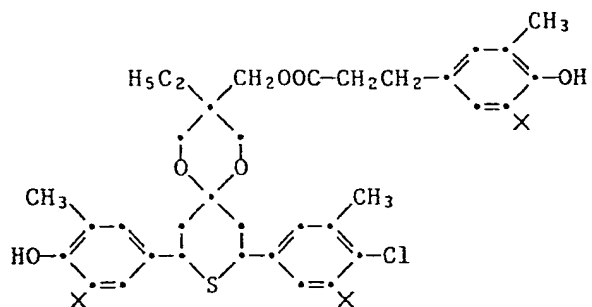
38

Harz

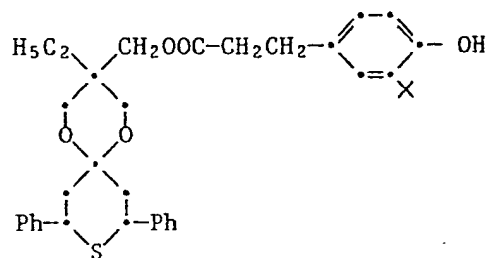


40

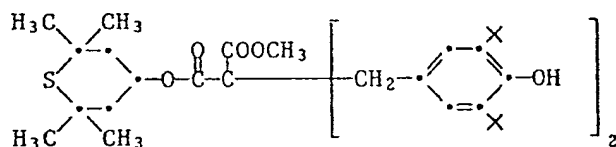
Harz



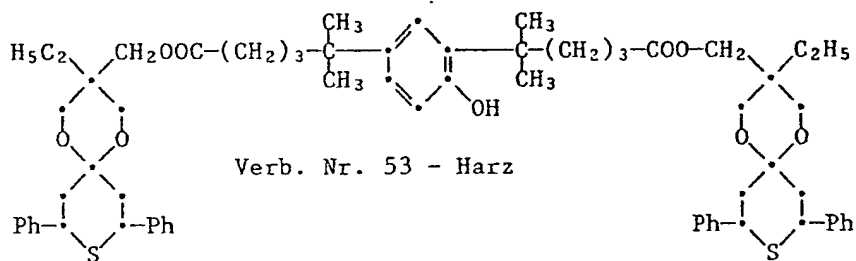
41 Harz
(85-95°)



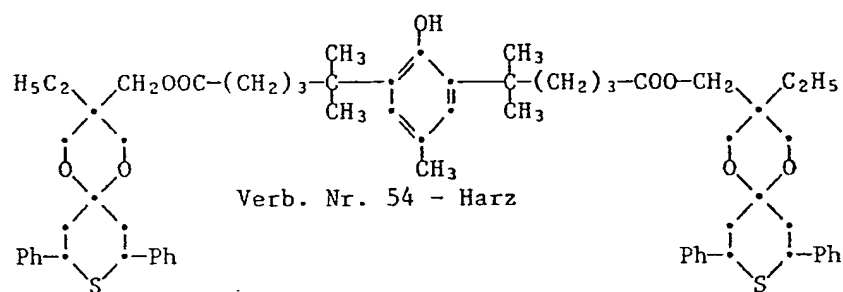
45 Harz



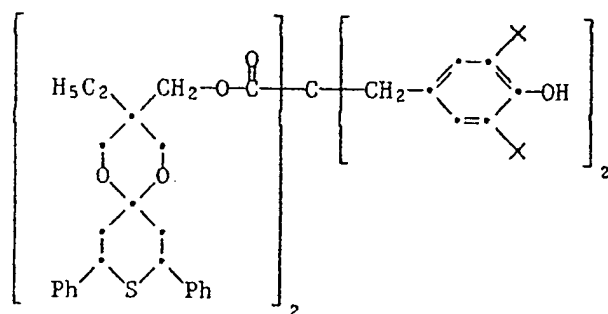
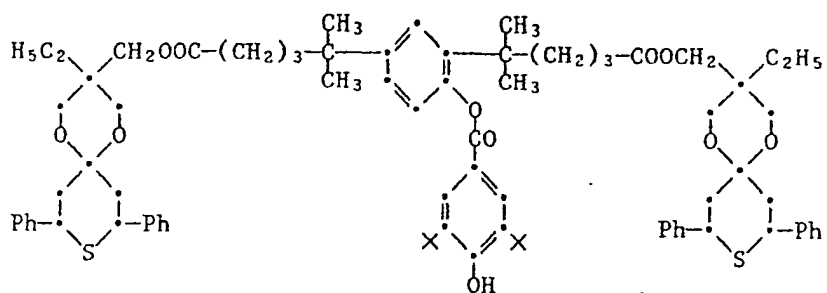
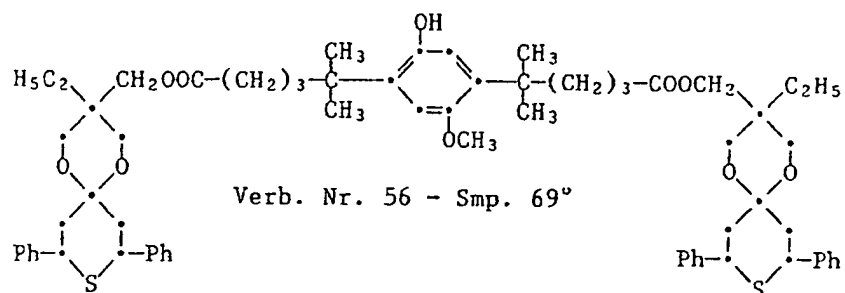
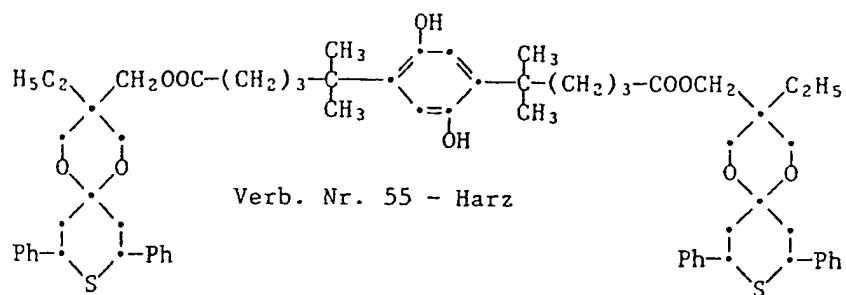
50 163°



Verb. Nr. 53 - Harz

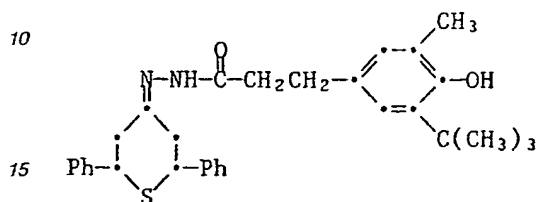


Verb. Nr. 54 - Harz



Beispiel 3: Acylhydrazone

12,5 g 3-(3-Methyl-4-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurehydrazid und 13,6 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian werden in 300 ml Ethanol 3 Std. zum Rückfluss erwärmt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Rohprodukt wird abfiltriert und aus 500 ml Xylol umkristallisiert. Das erhaltene N-[β-(3-Methyl-5-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylamido]-2,6-diphenyl-4-iminothian der Formel

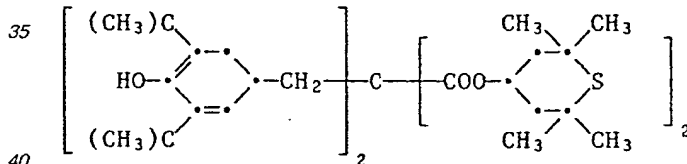


20 schmilzt nach Trocknung im Vakuum bei 211 -212° (Verbindung Nr. 48).

In analoger Weise wird aus 14,6 g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurehydrazid und 13,4 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian das N-[β-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylamido]-2,6-diphenyl-4-iminothian hergestellt, das bei 266° schmilzt (Verbindung Nr. 49).

Beispiel 4: Hydroxybenzilylierung von Malonaten

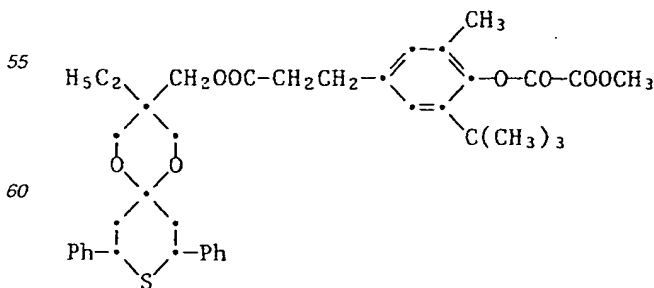
19 g Di-(2,2,6,6-tetramethylthian-4-yl)-malonat und 33,5 g N,N-Diethyl-S-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-dithiocarbaminat werden in 150 ml Isopropanol auf 50° erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 3,6 g NaOH in 20 ml Wasser innerhalb 30 Minuten zugetropft. Dabei beginnt das Produkt zu kristallisieren. Das Gemisch wird 1 h auf 50° und 3 h zum Rückfluss erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und aus Aceton/Acetonitril umkristallisiert. Der erhaltene Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di(2,2,6,6-tetramethylthian-4-yl)ester der Formel



schmilzt bei 200° (Verbindung Nr. 51).

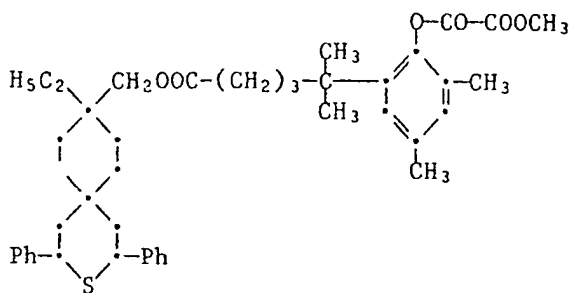
Beispiel 5: Acylierung der Phenolgruppe

1,5 g 3-(3-tert. Butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-3-methyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan werden in 20 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man 2 ml Dimethylformamid und 0,63 g Trimethylamin. Unter Kühlung auf 0° werden 0,6 g Oxalsäuremonomethylesterchlorid in 10 ml Toluol getropft. Das Gemisch wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 20 ml Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Als Rückstand verbleibt das rohe Produkt der Formel



als farbloses Öl (Verbindung Nr. 46).

In analoger Weise erhält man bei Umsetzung von 1,43 g 3-[5-(3,5-Dimethyl-3-hydroxyphenyl)-5-methyl-hexanoyloxymethyl]-3-ethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]undecan die Verbindung der Formel



5

10

15

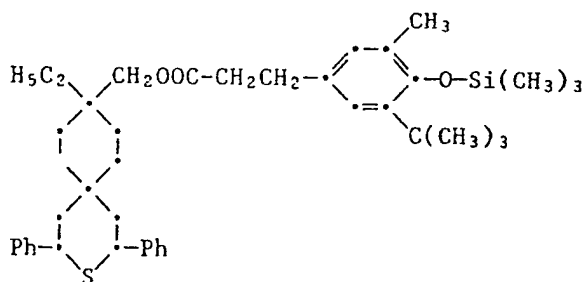
als gelbliches Öl (Verbindung Nr. 52).

Beispiel 6: Silylierung der Phenolgruppe

1,5 g 3-[3-(3-tert-Butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan und 0,94 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en werden in 20 ml Toluol gelöst. Unter Kühlung auf 0° werden 0,54 g Trimethylchlorsilan in 10 ml Toluol zugetropft. Das Gemisch wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt, dann werden 20 ml Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Chromatographie an einer Al₂O₃-Säule gereinigt. Als Elutionsmittel wird dabei Hexan/Ethylacetat 9:1 verwendet. Man erhält die Verbindung der Formel

20

25



30

35

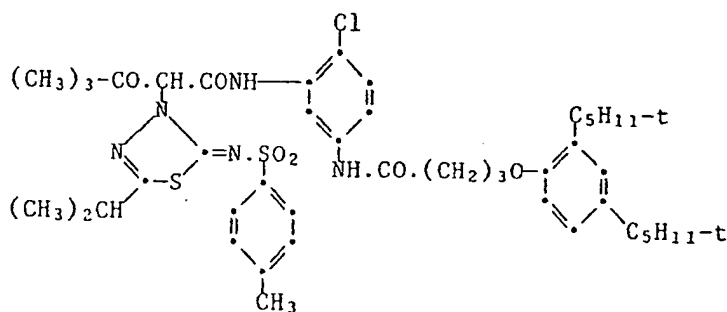
40

als farbloses Öl (Verbindung Nr. 47).

Beispiel 7: Stabilisierung einer Gelbschicht

0,087 g des Gelb-Kupplers der Formel

45



50

55

60

und 0,029 g eines der in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Lichtschutzmittel werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (1,5 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer

65

2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 1,744 g/l Netzmittel ©Nekal BX (Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure-Na-salz) enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

5 Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlord als Gelatine-Härter und vergiesst auf ein ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härungszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux·s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

10 Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 W Xenonlampe mit total 60 Kilojoule per cm² bestrahlt.

In den folgenden Tabellen 3 und 4 sind die prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 angegeben.

Tabelle 3

15	Stabilisator Verbindung Nr.	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter)
	keiner	23
	18	11
20	42	12
	43	11
	44	12

25

30

35

40

45

50

55

60

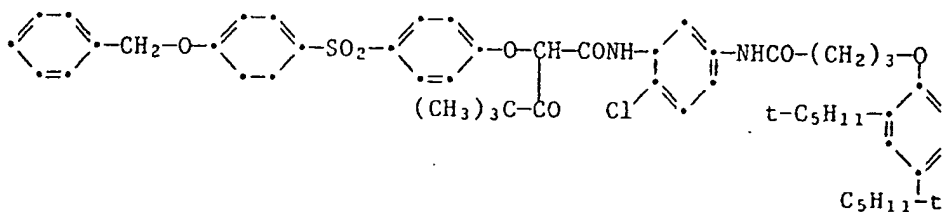
65

Tabelle 4

Stabilisator Verbindung Nr.	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter)	
keiner	27	
9a	10	5
10	9	
12	15	
13	11	
15	8	10
16	11	
17	8	
19	9	
20	8	15
21	15	
22	12	
26	12	
28	7	
29	13	20
30	12	
31	12	
34	12	
35	9	25
36	10	
37	14	
38	8	
40	8	
41	8	30
46	11	
47	13	
48	14	
53	12	35
54	14	
55	13	
56	10	
57	14	
58	11	40
59	9	

Beispiel 8:

0,091 g des Gelb-Kupplers der Formel



und 0,027 g eines in der folgenden Tabelle angegebenen Lichtschutzmittels werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (1,5 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,30%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 1,744 g/l Netzmittel®Nekal BX enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem

Silbergehalt von 6 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatine-Härter und vergiesst auf 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härungszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux·s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

- 5 Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 Xenonlampe mit total 60 Kilojoule per cm² bestrahlt.

In Tabelle 5 sind die prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 angegeben.

10 Tabelle 5

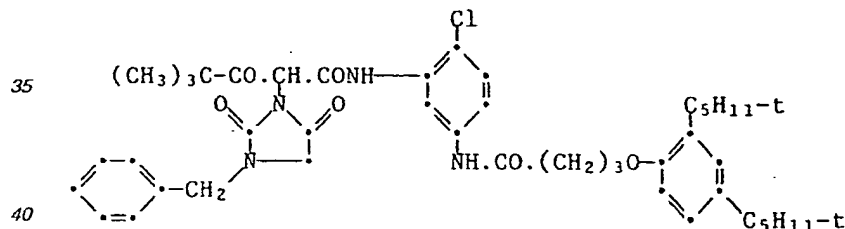
Stabilisator Verbindung Nr.	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter)
keiner	18
15 9a	10
10	10
19	8
22	10
20 34	9
35	9
38	11
40	8

25

Beispiel 9:

0,076 g des Gelb-Kupplers der Formel

30



- 45 und 0,023 g eines in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Lichtschutzmittels werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (1,5 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 1,744 g/l ®Nekal BX enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

- 50 Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatine-Härter und vergiesst auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härungszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux·s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

- Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 W Xenonlampe mit total 60 Kilojoule per cm² bestrahlt.

- 55 In der folgenden Tabelle 6 sind die prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 angegeben.

60

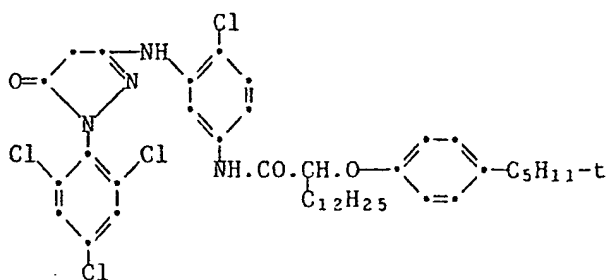
65

Tabelle 6

Stabilisator Verbindung Nr.	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter)
keiner	21
19	8
34	10
36	10
38	9
40	7

Beispiel 10:

0,038 g des Magenta-Kupplers der Formel



und 0,013 g eines in Tabelle 7 angegebenen Lichtschutzmittels werden in 2 ml eines Gemisches von Trikresylphosphat/Aethylacetat (1 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 0,436 g/l [®]Nekal BX enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatine-Härter und vergießt auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux·s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

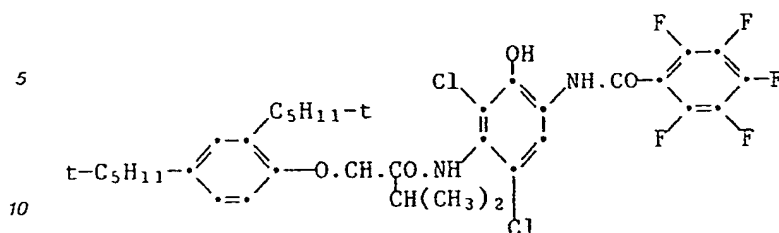
Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Klimaschrank 28 Tage bei 75°C und 60 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die folgende Tabelle 7 zeigt die prozentuelle Farbdichtezunahme bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0.

Tabelle 7

Stabilisator Verbindung Nr.	Dichtezunahme in % (hinter UV-Filter)
keiner	41
9a	28
18	28
42	31

Beispiel 11:

0,025 g des Cyan-Kupplers der Formel



15 und 0,025 g eines der in der Tabelle 8 angegebenen Lichtschutzmittel werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (0,8 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 0,872 g/l [®]Nekal BX enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

20 Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 3 g pro Liter, 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatine-Härter und vergießt auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux·s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 W Xenonlampe mit total 60 Kilojoule per cm² bestrahlt.

25 In Tabelle 8 sind die prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 angegeben.

Tabelle 8

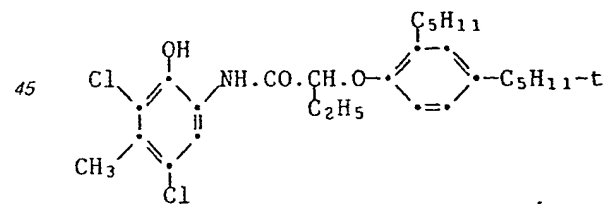
30

Stabilisator Verbindung Nr.	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter)
keiner	29
18	19
20	17

35

Beispiel 12:

40 0,025 g des Cyan-Kupplers der Formel



55 und 0,025 g eines der in der Tabelle 9 angegebenen Lichtschutzmittel werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (0,8 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 0,872 g/l [®]Nekal BX enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

60 Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 3 g pro Liter, 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatine-Härter und vergießt auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux·s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Klimaschrank 28 Tage bei 75°C und 60 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.

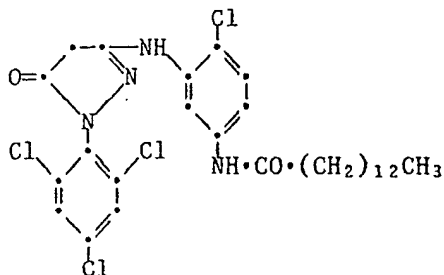
In Tabelle 9 sind die prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 angegeben.

Tabelle 9

Stabilisator Verbindung Nr.	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter)
keiner	50
18	30
9b	31

Beispiel 13:

0.031 g des Magenta-Kupplers der Formel



und die Menge eines der in der nachfolgenden Tabelle 10 angegebenen Lichtschutzmittel (resp. Lichtschutzmittelgemische) werden in 2 ml eines Gemisches von Trikresylphosphat/Aethylacetat (0,769 g/100 ml) gelöst. Zu 1.0 ml dieser Lösung gibt man 9,0 ml einer 2.3 %igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6.5 eingestellt ist und 0.436 g/lit Netzmittel® Nekal BX (Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure-Na-salz) enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

Zu 5.0 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6 g pro Liter, 1.0 ml einer 0.7 %igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatinehärter und vergießt es auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

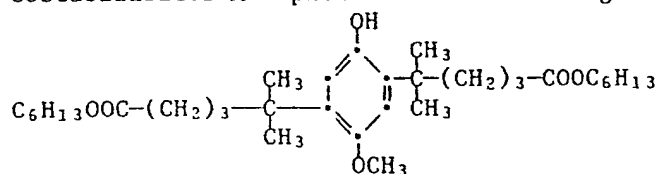
Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 3500 W Xenonlampe mit total 60 Kilojoule per cm² bestrahlt.

In der folgenden Tabelle 10 ist die Zunahme der Gelbfarbdichte im nicht belichteten Teil des Stufenkeils aufgeführt (ΔD_b).

Tabelle 10:

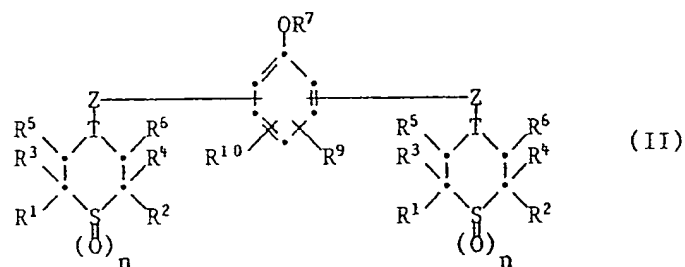
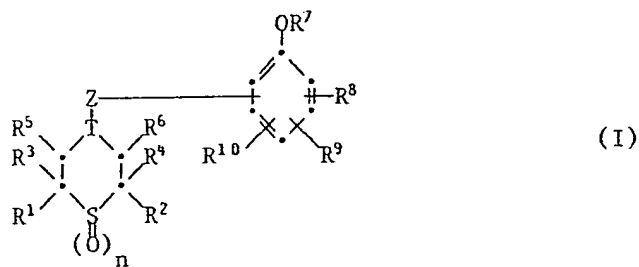
	Stabilisator Verbindung Nr.	Menge (g)	ΔD_B
10	Keines	-	16 %
	10	0,011	7 %
	19	0,011	8 %
15	10 + Costabilisator A	0,0055 0,0055	6 %
	19 + Costabilisator A	0,0055 0,0055	5 %

Costabilisator A = phenolische Verbindung der Formel



Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel I oder II,



worin $n = 0, 1$ oder 2 ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

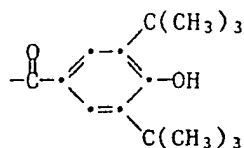
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2

C₁-C₈-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Hydroxyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO-CH₃ oder -CO-Phenyl bedeuten,

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine der Gruppen -CO-R¹¹, -CO-COO(C₁-C₄-Alkyl), -SO₂-R¹², -CON(R¹³)(R¹⁴), -Si(R¹⁵)(R¹⁶)(R¹⁷) oder

5



10

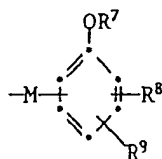
15

bedeutet,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten,

R¹⁰ Wasserstoff, -OR⁷ oder eine Gruppe der Formel III bedeutet,

20



III

25

30

worin M eine direkte Bindung, -O-, -S-, -S-S-, -CH₂-, -CH(C₁-C₈-Alkyl)- oder -C(CH₃)₂- bedeutet,

R¹¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₃-Phenylalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeutet,

R¹² C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₂₄-Alkylaryl bedeutet,

R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,

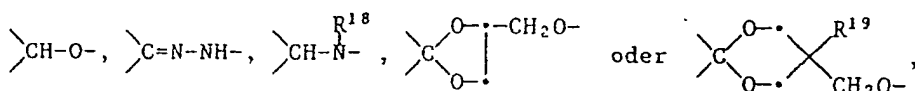
35

R¹⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder Cyclohexyl bedeutet, oder R¹³ und R¹⁴ zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring bilden,

R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Phenyl, Cyclohexyl oder Benzyl bedeuten.

40

T eine dreiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem Thianring ergänzt und eine der folgenden Gruppen ist:



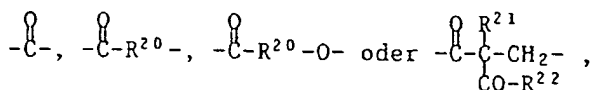
45

50

worin R¹⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist und R¹⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

Z ein zweiwertiges Bindeglied zwischen T und dem Phenolrest ist und eine der folgenden Gruppen ist:

55



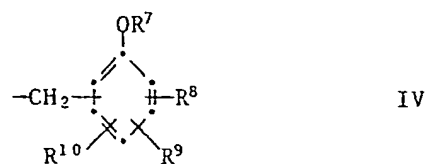
60

deren Carbonylgruppe an T gebunden ist und worin

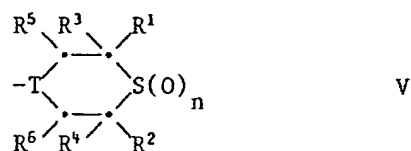
R²⁰ C₁-C₁₄-Alkylen bedeutet,

65

R²¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel IV bedeutet,



und R²² eine Gruppe -O(C₁-C₄-Alkyl) oder eine Gruppe der Formel V



bedeutet.

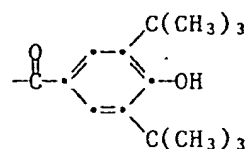
2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I oder II, worin n 0 oder 2 ist,

R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, -COO(C₁-C₄-Alkyl) oder -COCH₃ bedeuten,

R⁷ Wasserstoff, eine Gruppe -CO-R¹¹, -CO-COO(C₁-C₄-Alkyl), -Si(CH₃)₃ oder



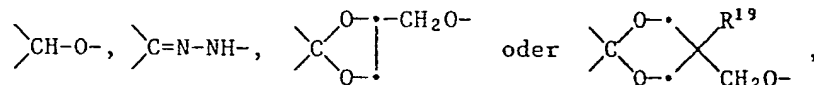
bedeutet,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten,

R¹⁰ Wasserstoff, -OR⁷ oder eine Gruppe der Formel III bedeutet, worin M -S-, -CH₂-, -CH(C₁-C₄-Alkyl) oder -C(CH₃)₂- ist,

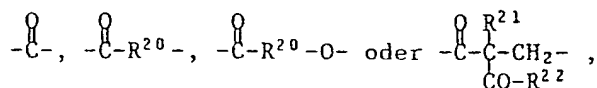
R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

T eine der folgenden dreiwertigen Gruppen ist:



worin R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

und Z eine der folgenden zweiwertigen Gruppen ist:



deren Carbonylgruppe an T gebunden ist und worin

R²⁰ C₁-C₁₄-Alkylen ist,

R²¹ C₁-C₈-Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel IV ist und

R²² eine Gruppe -O(C₁-C₄-Alkyl) oder eine Gruppe der Formel V ist.

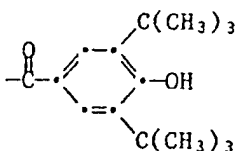
3. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1, der Formel I und II, worin n 0 oder 2 ist,

R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxyl oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ Wasserstoff sind,

R⁷ Wasserstoff oder eine Gruppe

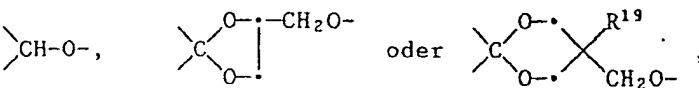


bedeutet,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten,

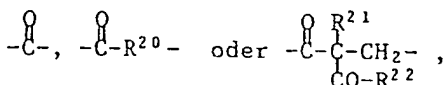
R¹⁰ Wasserstoff ist,

T eine der folgenden dreiwertigen Gruppen ist:



worin R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl ist,

und Z eine der folgenden zweiwertigen Gruppen ist:



deren Carbonylgruppe an T gebunden ist und worin

R²⁰ C₁-C₈-Alkylen bedeutet,

R²¹ C₁-C₈-Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel IV ist und

R²² -O(C₁-C₄-Alkyl) oder eine Gruppe der Formel V ist.

4. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I oder II, worin R¹, R², R⁵ und R⁶ Wasserstoff sind und die übrigen Symbole die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

5. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I.

6. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I oder II worin n 0 (null) ist.

7. Die Verbindung gemäss Anspruch 1, 3-[3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-3-ethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxo-9-thiaspiro[5.5]undecan.

8. Verwendung einer Verbindung der Formel I oder II gemäss Anspruch 1 als Stabilisator für farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien.

9. Verwendung gemäss Anspruch 8 als Stabilisator für die Gelbschicht eines farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials.

10. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial enthaltend als Stabilisator in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung der Formel I oder II gemäss Anspruch 1.

11. Farbphotographisches Material gemäss Anspruch 10, enthaltend in der Gelbschicht mindestens einen Stabilisator der Formel I oder II.

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88810642.4

51 Int. Cl.⁵: **C07D 335/02, C07D 495/10, G03C 7/00**

22 Anmeldetag: 21.09.88

30 Priorität: 30.09.87 CH 3800/87

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
 Klybeckstrasse 141
 CH-4002 Basel(CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 05.04.89 Patentblatt 89/14

72 Erfinder: **Rody, Jean, Dr.**
 Rütiring 82
 CH-4125 Riehen(CH)

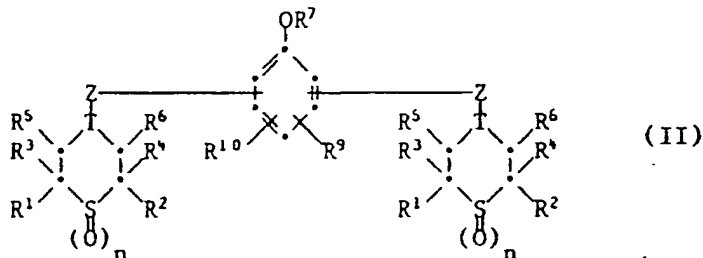
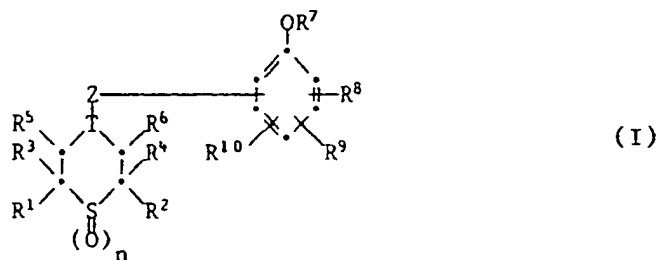
84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

Erfinder: **Leppard, David G., Dr.**
 Route de Bourguillon 6
 CH-1723 Marly(CH)

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
 Recherchenberichts: 04.07.90 Patentblatt 90/27

54 **Phenolische Thianderivate.**

57 Phenolische Thianderivate der Formel I oder II



worin n 0,1 oder 2 ist und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, T und Z die im Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, sind wirkungsvolle Stabilisatoren für farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere für die Gelbschicht. Sie wirken nicht nur als Lichtschutzmittel sondern auch als thermisch-oxydative Stabilisatoren.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	EP-A-0 103 540 (CIBA-GEIGY) * Seiten 1-3; Ansprüche *	1-3,5,8 -11	C 07 D 335/02 C 07 D 495/10 G 03 C 7/00
A	ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH, Band 16, Nr. 3, März 1977, Seiten 196-197, Weinheim, DE; H.-J. GAIS: "Cyclic Dithiohemiacetals-Synthesis and properties" * Seite 196, Verbindungen 3e,3f *	1-6	
A	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 52, Nr. 9, 1. Mai 1987, Seiten 1703-1710, American Chemical Society, Washington, US; H. MATSUYAMA et al.: "A regioselective synthesis of cyclopentenones from 4-thianone" * Seite 1704, Schemas I,IV *	1-6	
A	EP-A-0 031 456 (C.H. BOEHRINGER SOHN) * Seite 1; Seiten 9-17, Beispiele 1,3-7,10-44; Anspruch 1 *	1,4-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 D 335/00 C 07 D 409/00 C 07 D 495/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-04-1990	Prüfer ENGLISH R.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

